# Über die
# Konstitution der phosphorigen Säure
und
# Über einige Phosphorderivate
## des Thymols und Karvakrols.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
vorgelegt
von

Theodor Becker
aus
Wismar.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

*Seinen Eltern!*

# Über die Konstitution

der

# phosphorigen Säure.

# Einleitung.

Wenn man die Strukturformeln der hypothetischen schwefligen Säure

$$\text{I. } SO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad \text{und II. } H.SO_2.OH$$

mit denjenigen der phosphorigen Säure

$$\text{I. } P\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{und II. } H.PO(OH)_2$$

vergleicht, so findet man eine gewisse Übereinstimmung, da in den Formeln der ersten Art (I.), welche man als die symmetrischen bezeichnet, sämtliche Wasserstoffatome mit den Sauerstoffatomen zu Hydroxylgruppen vereinigt sind, während bei denjenigen der zweiten Art (II.) das eine Wasserstoffatom einerseits direkt an den Schwefel, andererseits an den Phosphor gebunden ist.

Nun leiten sich von der schwefligen Säure zwei Arten Ester ab, welche man je nach der angewandten Darstellungsmethode und ihren Reaktionen gemäss auf die eine oder die andere Formel zurückführen kann.

Namentlich die Ester der unsymmetrischen schwefligen Säuren sind deshalb interessant, weil aus ihrer Bildungsweise hervorgeht, dass die gewöhnlichen schwefligsauren Salze sich von dieser unsymmetrischen Säure ableiten.

Die sauren Ester[1] dieser Säure entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf die Alkalisalze der schwefligen Säure, und die neutralen Ester werden durch Erhitzen von schwefligsaurem Silber mit Alkyljodiden erhalten.

Die sauren Ester sind identisch mit den Sulfosäuren, welche direkt durch Oxydation der Merkaptane erhalten werden.

Daher kann man auch die sauren Ester als Sulfosäuren bezeichnen und die neutralen Ester als Sulfosäureester.

In den letzteren ist, wie aus ihrer nur teilweisen Verseifung beim Kochen mit Wasser hervorgeht, die eine Alkylgruppe an Schwefel und die andere an Sauerstoff gebunden; folglich muss auch in den gewöhnlichen schwefligsauren Salzen das eine Metallatom mit Schwefel, das andere mit Sauerstoff verbunden sein oder mit anderen Worten: Die gewöhnliche schweflige Säure ist unsymmetrisch.

Der phosphorigen Säure wurde und wird, je nach der Ansicht der betreffenden Chemiker, bald die eine, bald die andere Konstitution zuerteilt.

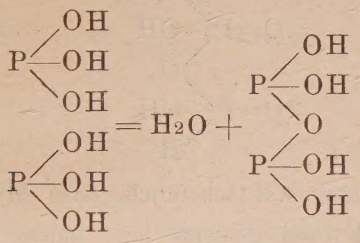
H. Rose[2] und A. Wurtz[3], welche die ersten eingehenden Untersuchungen der Salze der phosphorigen

---

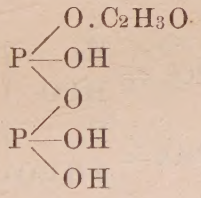
[1]) Strecker u. Bender, Annalen der Chemie 148, 96.
[2]) Pogg, Annalen 9, 23.
[3]) Annalen der Chemie 58, 62.

Säure anstellten, betrachteten dieselbe als zweibasisch, schrieben ihr also die unsymmetrische Formel zu.

Die Darstellung des Triäthylesters durch Railton[1] und die Entdeckung der acetylpyrophosphorigen Säure durch Menschutkin[2] gaben einigen Chemikern[3] Veranlassung, die phosphorige Säure als ein Trihydroxylderivat des Phosphors zu betrachten, indem sich von demselben die pyrophosphorige Säure



ableiten liess, wonach also die acetylpyrophosphorige Säure die Konstitution

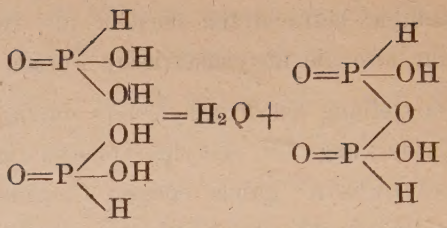


besitzen musste.

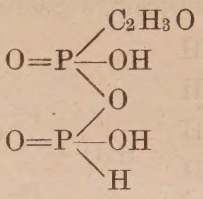
Es liegt jedoch kein Grund vor, diese Säure nur von der symmetrischen phosphorigen Säure abzuleiten, da sich dieselbe ebenso gut aus der unsymmetrischen Formel entwickeln lässt:

---

[1]) Annalen der Chemie 92, 348.
[2]) Annalen der Chemie 133, 317.
[3]) Zimmermann, Annalen der Chemie 175, 1—26.



Hiernach würde die acetylpyrophosphorige Säure konstituiert sein:



und es ist sogar wahrscheinlich, dass Menschutkin[1] selbst diese Formel gemeint hat, indem er in seiner Abhandlung von sog. „alkoholischen" Wasserstoff spricht.

Rammelsberg[2], welcher in seinen zuerst aufgestellten Formeln

$$H_3PO_3 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ HPO \end{matrix}\right\} O_2$$

$$H_8P_2O_7 = \left.\begin{matrix} H_6 \\ 2\,HPO \end{matrix}\right\} O_5$$

$$H_5PO_4 = \left.\begin{matrix} H_4 \\ H\ PO \end{matrix}\right\} O_3$$

von welchen er die Salze ableitete, noch das Wurtzsche Radikal — HPO — benutzte, hat sich später[3]

[1]) Annalen der Chemie 133, 317.
[2]) Jahresbericht der Chemie 1866. 117.
Journal für prakt. Chemie 100, 10.
[3]) Jahresbericht für Chemie 1867, 141.
Pogg, Annalen 131, 263, 359.
„ „ 132, 481.

der Formel nach Menschutkin bedient, indem er alle phosphorigsauren Salze von einer vierbasischen Säure ableitete.

Aus seinen früheren Formeln wurden also folgende:

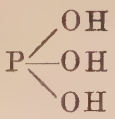
$$\text{aus } H_3PO_3 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ HPO \end{matrix}\right\} O_2 \text{ wurde } \left\{\begin{matrix} H_4P_2O_5 \\ H_2O, \end{matrix}\right.$$

$$\text{aus } H_8P_2O_7 = \left.\begin{matrix} H_6 \\ 2\,HPO \end{matrix}\right\} O_5 \text{ wurde } \left\{\begin{matrix} H_4P_2O_5 \\ 2\,H_2O, \end{matrix}\right.$$

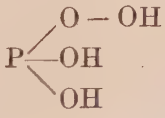
$$\text{aus } H_5PO_4 = \left.\begin{matrix} H_4 \\ HPO \end{matrix}\right\} O_3 \text{ wurde } \left\{\begin{matrix} H_4P_2O_5 \\ 3\,H_2O. \end{matrix}\right.$$

Eine bestimmte Ansicht über die Konstitution der phosphorigen Säure hat Rammelsberg jedoch nie ausgesprochen.

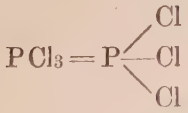
Wichelhaus[1], welcher sämtliche Phosphorverbindungen vom dreiwertigen Phosphor ableitete, hielt die phosphorige Säure für dreibasisch und erteilte ihr die Konstitution:



Die Phosphorsäure hatte nach ihm folgende Zusammensetzung:

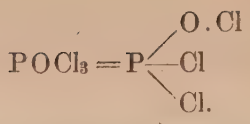


ebenso:



[1]) Annalen der Chemie, Suppl. 6, 257.

und



Das Phosphorpentachlorid fasste er als eine Molekularverbindung auf: $= PCl_3 + Cl_2$.

Die Grundlagen der Arbeit von Wichelhaus wurden später von Geuther und Michaelis[1] widerlegt.

Im Jahre 1875 beschäftigte sich Zimmermann[2] wiederum mit der Konstitutionsformel der phosphorigen Säure, indem er den von Railton[3] zuerst dargestellten Triäthylester einer eingehenden Untersuchung unterzog.

Er zeigte, dass durch Verseifung dieser Verbindung phosphorige Säure und Äthylalkohol entstand, dass dagegen nicht „Äthylphosphinsäure" gebildet werde. Es musste daher diesem Ester die symmetrische Struktur zuerteilt werden.

Die Konstitution dieses Esters berechtigt aber absolut nicht dazu, ebenfalls der phosphorigen Säure selbst die symmetrische Formel zuzuschreiben, indem bei seiner Darstellung vom Phosphorchlorür, nicht aber von der phosphorigen Säure selbst ausgegangen wurde.

Bei der schwefligen Säure z. B. bilden sich bei der Einwirkung ihres Chlorides auf Natriumalkoholate ebenfalls symmetrische Ester. Trotzdem entsteht durch Zersetzung des Chlorides mit Wasser eine Lösung, welche die unsymmetrische Säure $H.SO_2.OH$ enthält.

Auch das Natriumsalz der Formel $Na_3PO_3$, welches

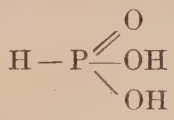
---

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 1871, 769.
[2]) Annalen der Chemie 175, 1—26.
[3]) Annalen der Chemie 92, 348.

Zimmermann[1] durch Einwirkung starker Natronlauge auf phosphorige Säure erhalten haben will, ist für die Konstitution der Säure nicht beweisend, da dasselbe nicht in reiner Form, sondern nur als zäher Syrup isoliert wurde.

In dem Jahre darauf folgten die eingehenden Untersuchungen von A. Michaelis.[2]

Derselbe liess auf reine phosphorige Säure Phosphenyltetrachlorid einwirken und glaubte durch das hierbei entstandene Phosphoroxychlorid festgestellt zu haben, dass der phosphorigen Säure nur die Konstitution



zuerteilt werden dürfe.

Es konnte nämlich, je nach der Struktur, die Reaktion in verschiedener Weise verlaufen, indem die symmetrische Form Phosphorchlorür liefern musste, während nach der unsymmetrischen Konstitution sich nur Phosphoroxychlorid bilden konnte, entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad P(OH)_3 + 3\,PCl_4C_6H_5 = \underline{PCl_3} + POCl_2C_6H_5 + 3\,HCl.$$

$$\text{II.}\quad OPH(OH)_2 + 3\,PCl_4C_6H_5 = O\underline{PCl_3} + 2\,POCl_2C_6H_5 + PCl_2C_6H_5 + 3\,HCl.$$

Doch die Bildung von Phosphoroxychlorid war nicht vollständig entscheidend für die Konstitution der

---

[1]) Annalen der Chemie 175, 24.

[2]) Michaelis, Über die Konstitution der phosphenyligen und phosphorigen Säure. Annalen der Chemie 181, 312—316.

phosphorigen Säure, da nach Geuther[1] der Verlauf der Reaktion ebenso gut bei Annahme der symmetrischen Form zu demselben führen konnte, indem das Phosphenyltetrachlorid sich leicht in das Dichlorid und Chlor spaltet und daher nach folgender Gleichung wirken konnte:

$$\text{a)}\quad P(OH)_3 + P(C_6H_5)Cl_2.Cl_2 = PO(OH)_2Cl + P(C_6H_5)Cl_2 + HCl,$$

$$\text{b)}\quad PO(OH)_2Cl + 2\,P(C_6H_5)Cl_4 = \underline{PO}Cl_3 + 2\,PO(C_6H_5)Cl_2 + 2\,HCl,$$

oder zusammengezogen:

$$P(OH)_2 + 3\,P(C_6H_5)Cl_4 = \underline{PO}Cl_3 + 2\,PO(C_6H_5)Cl_2 + P(C_6H_5)Cl_2 + 3\,HCl.$$

Durch sämtliche angeführten Untersuchungen konnte also eine definitive Entscheidung über die Konstitution der phosphorigen Säure nicht erreicht werden; ich musste daher versuchen, auf andere Art zum Ziele zu gelangen.

Hierzu benutzte ich die Beziehungen, welche zwischen der phosphorigen Säure und der Äthylphosphinsäure obwalten.

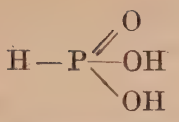
Die Äthylphosphinsäure wurde im Jahre 1872 von A. W. Hofmann[2] durch Oxydation von Äthylphosphin erhalten.

A. Michaelis[3] stellte dieselbe durch Oxydation des von ihm zuerst erhaltenen Äthylphosphorchlorürs dar. Die Äthylphosphinsäure kann man nun als ein Derivat der unsymmetrischen phosphorigen Säure

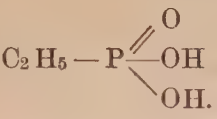
[1]) Jahresbericht der Chemie 1876, 200, 206. Jenaische Zeitschrift für Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Suppl. 116.

[2]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 5, 1, 104—112.

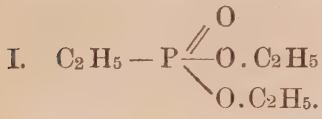
[3]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 13, 2, 2174—2176.

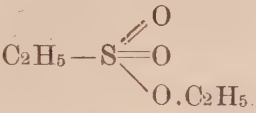


betrachten, in welchem dasjenige Wasserstoffatom, welches direkt an Phosphor gebunden ist, durch $C_2H_5$-Äthyl ersetzt ist.



Denkt man sich nun noch die beiden anderen Wasserstoffatome ebenfalls durch Äthyl vertreten, so gelangt man zu dem Diäthylester der Äthylphosphinsäure, welcher dem Diäthylester der unsymmetrischen schwefligen Säure oder dem Äthylsulfosäureäthylester entsprechen würde, indem im ersteren Falle eine Äthylgruppe direkt an Phosphor, im zweiten Falle an Schwefel gebunden ist, entsprechend:

I. 

II. 

Würde man also, analog der Bildung des Äthylsulfosäureäthylesters, aus schwefligsaurem Silber und Jodäthyl, von einem Salze der phosphorigen Säure ausgehen und schliesslich einen Ester der Äthylphosphinsäure erhalten, so wäre dadurch festgestellt, dass der phosphorigen Säure nur die unsymmetrische Konstitution zugesprochen werden darf.

Da das Silbersalz der phosphorigen Säure nicht beständig ist, ging ich von dem Bleisalz derselben aus und stellte durch Erhitzen desselben mit Jodäthyl im

zugeschmolzenen Glasrohr zuerst den Diäthylester der phosphorigen Säure dar.

Auf diesen liess ich in ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken und auf das entstandene Salz wiederum Äthyljodid. So erhielt ich einen Ester mit drei Äthylgruppen, welcher mit dem von Railton[1] und Zimmermann[2] dargestellten und untersuchten Triäthylester der symmetrischen phosphorigen Säure seinen Eigenschaften nach absolut nicht übereinstimmte, dagegen mit dem Diäthylester der Äthylphosphinsäure, welchen ich durch Einwirkung von Äthyloxychlorphosphin[3] auf Natriumalkoholat erhielt, identisch war.

Der Diäthylester der Äthylphosphinsäure kann aber nur die Formel

$$C_2H_5 - P\begin{matrix} =O \\ -O.C_2H_5 \\ -O.C_2H_5 \end{matrix}$$

besitzen, folglich muss auch demjenigen Ester, welchen ich aus der phosphorigen Säure erhielt, dieselbe Formel zugesprochen werden.

Die phosphorige Säure, von welcher ich ausging, kann daher nur die unsymmetrische Konstitution besitzen.

---

[1]) Annalen der Chemie 92, 348.
[2]) Annalen der Chemie 175, 1.
[3]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 13, 2175.

# Experimenteller Teil.

## Darstellung des Diäthylesters der phosphorigen Säure.

Phosphorigsaures Blei und Jodäthyl im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol., wurden in zugeschmolzenen Glasröhren ca. 60 Stunden auf 175 ° erhitzt, resp. solange, bis der Inhalt rot gefärbt erschien, ein Beweis, dass die Reaktion vollendet war.

Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$PbHPO_3 + 2\,C_2H_5J = PbJ_2 + HPO(O.C_2H_5)_2.$$

Zum glatten Verlauf dieser Reaktion ist es notwendig, dass die angewandten Substanzen sowohl als auch die in Benutzung gezogenen Glasröhren absolut frei von Feuchtigkeit sind.

Ebenso muss das angewandte phosphorigsaure Blei, um jegliche Zersetzung des gebildeten Esters möglichst zu vermeiden, frei sein von Bleihydroxyd.

Das Jodäthyl wurde daher 12 Stunden mit frisch ausgeglühtem Chlorcalcium häufig durchgeschüttelt, sodann möglichst schnell abfiltriert und sofort verwendet.

Die Darstellung des phosphorigsauren Bleis geschah folgendermassen:

Aus reiner, krystallisierter phosphoriger Säure, welche durch Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser, Eindampfen der Lösung und längeres Erhitzen im Ölbade bei 180° erhalten wurde,[1] stellte ich das Ammoniumsalz durch Sättigung mit Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Exsikkator im trocknen, krystallisierten Zustande dar.

Die wässrige Lösung desselben wurde unter Umrühren in eine Lösung von essigsaurem Blei gegossen, welche etwas mehr als die dem angewandten Ammoniumsalz entsprechende Menge an essigsaurem Blei enthielt.

Der entstandene Niederschlag von phosphorigsaurem Blei wurde zuerst durch häufiges Dekantieren mit heissem Wasser und zuletzt durch Absaugen von dem Überschuss an essigsaurem Blei vollständig befreit.

Das so erhaltene Bleisalz der phosphorigen Säure wurde dann längere Zeit bei 100° getrocknet und im evakuierten Exsikkator bis zur staubigen Trockne aufbewahrt.

Die mit diesen absolut reinen und trocknen Materialien beschickten und erhitzten Glasröhren öffneten sich nach dem Erkalten unter starkem Druck.

Der Inhalt wurde mit absolut wasser- und alkoholfreiem Äther ausgezogen, wobei der Ester in Lösung ging.

Dieselbe wurde von dem Jodblei abfiltriert und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert.

---

[1]) Thomsen, Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 1874, 966.

Trotz dieser einfachen Manipulationen ist es nicht zu vermeiden, dass sich ein kleiner Teil des Esters durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt, sodass in dem Kolben nicht der reine Ester zurückbleibt, sondern eine dickliche Flüssigkeit.

Dieselbe wurde, um eine möglichst grosse Ausbeute zu erreichen, im Vakuum bei 15 mm im Kohlensäure-Strom destilliert.

Die ersten Anteile, welche noch Jodäthyl enthielten, wurden verworfen, und die bei 80—85° übergehenden für sich aufgefangen, um unter gewöhnlichen Druck nochmals fraktioniert zu werden.

Dieses letztere Destillat besteht aus reinem Ester und siedet unter gewöhnlichen Druck im Kohlensäure-Strom bei 184—185°, wobei sich ein kleiner Teil unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

Der so erhaltene Ester ist identisch mit dem von Thorpe und North aus $P_2O_3$ und $C_2H_5OH$ dargestellten Diäthylphosphorous Acid[1] und stellt den Diäthylester der phosphorigen Säure dar.

Analyse:

I. 0,191 g Substanz ergaben 0,2454 $CO_2$,
entsprechend: 35,02 % C, ber.: 34,78 % C,
und 0,1426 $H_2O$,
entsprechend: 8,27 % H, ber.: 7,97 % H.

II. 0,2045 g Substanz gaben 0,2594 $CO_2$,
entsprechend: 34,59 % C, ber.: 34,78 % C,
und 0,1535 $H_2O$,
entsprechend: 8,35 % H, ber.: 7,97 % H.

[1]) Thorpe und North, Journal of the chem. Soc. 57, 634.

III. 0,2929 g Substanz lieferten 0,233 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend: 22,21 % P, ber.: 22,46 % P.

Der Ester stellt eine leicht bewegliche, wasserhelle, widerlich nach Knoblauch riechende Flüssigkeit dar, welche durch Wasser ausserordentlich leicht zersetzt wird. Die wässerige Lösung reduziert leicht und sehr stark Quecksilberchloridlösung, sodass sich Kalomel in reichlicher Menge ausscheidet. Spec. Gew. 1,0555 bei 20,5°.

## Einwirkung von metallischem Natrium und Äthyljodid auf den Ester.

20 g des Esters wurden allmählich vermittelst eines Scheidetrichters zu einer dem Wasserstoff des angewandten Esters entsprechenden Menge fein zerschnittenen metallischen Natriums, welches sich in einem Kölbchen unter absoluten Äther befand, hinzugefügt.

Das Kölbchen war durch einen Vorstoss mit einem am anderen Ende durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler verbunden.

Schon nach Verbrauch von ca. 5 g Ester hatte sich die Reaktion derartig gesteigert, dass der Äther ins Sieden geraten war. Zugleich beobachtet man, dass sich oben an den kälteren Teilen des Kölbchens eine weisse krystallinische Masse ausscheidet, wahrscheinlich das Salz:

$$Na - P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash\!\!\backslash (O \,.\, C_2H_5)_2. \end{matrix}$$

Lässt man, nachdem die ganze Menge des Esters nach und nach hinzugefügt worden ist, erkalten, so scheidet sich noch ein grosser Teil des gebildeten Salzes aus, sodass man annehmen kann, dass dasselbe in heissem Äther löslich ist.

Um die Umsetzung zu vollenden, wurde das Ganze noch 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Sodann wurde nach dem Erkalten (das Natrium war fast vollständig verbraucht worden) etwas mehr als die dem angewandten Natrium entsprechende Menge Äthyljodid, welches wiederum vorher durch $CaCl_2$ getrocknet war, nach und nach durch den Scheidetrichter hinzugefügt.

Von einer derartig stürmischen Reaktion wie vorher war hier nichts sichtbar, man konnte nur bemerken, dass in der Kälte die Umsetzung teilweise schon stattfand, indem sich das hierbei gebildete Jodnatrium als weisses, schweres Pulver zu Boden setzte.

Die Reaktion wurde dadurch vervollständigt, dass ich das Ganze noch 5 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade im Sieden erhielt.

Diese beiden nach einander verlaufenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I.
$$2\,O=P\begin{matrix}H\\(O.C_2H_5)_2\end{matrix} + Na_2 = 2\,O=P\begin{matrix}Na\\(O.C_2H_5)_2\end{matrix} + H_2.$$

II.
$$O=P\begin{matrix}Na\\(O.C_2H_5)_2\end{matrix} + C_2H_5J = O=P\begin{matrix}C_2H_5\\(O.C_2H_5)_2\end{matrix} + NaJ.$$

Die ätherische Lösung des Esters wurde sodann von dem Jodnatrium abfiltriert und der Äther im Exsikkator abgesogen.

Der Rückstand wurde der Sicherheit halber zuerst bei 20 mm Druck im $CO_2$-Strom destilliert.

Die erste Fraktion enthielt noch ziemliche Mengen Jodäthyl und wurde daher nicht verwendet. Die nach $90-95^0$ übergehenden Anteile wurden für sich gesammelt. Da der Ester, so lange noch grössere Mengen Jodäthyl in ihm enthalten sind, beim Fraktionieren stark stiess, wurden einige ausgeglühte und im Exsikkator erkaltete Bimsteinstückchen hineingeworfen und dadurch ein ruhiges Sieden veranlasst.

Als Destillationsrückstand hinterblieb etwas Jodnatrium, welches in dem Ester in geringen Mengen löslich ist.

Der so erhaltene Ester ist jedoch nicht ganz rein, da ihm ein kleiner Teil des Jodäthyls lange anhaftet.

Es gelingt erst durch wiederholte fraktionierte Destillation, ihn ganz davon zu befreien.

Es wurde daher die Vorlage solange gewechselt, bis einige Tropfen des Destillates, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert, beim Erwärmen mit Silbernitrat kein Jodsilber mehr lieferten.

Der reine Ester bildet eine wasserhelle, angenehm nach Äpfeln riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,025 bei $21^0$ mit dem fast konstanten Siedepunkte $198^0$ im Kohlensäure-Strom unter gewöhnlichen Druck.

Derselbe löst sich in wenig Wasser nicht ganz

klar, jedoch resultiert mit viel Wasser eine klare Flüssigkeit.

Diese wässerige Lösung besitzt nicht die Eigenschaft, Quecksilberchlorid zu reduzieren. Selbst nach wiederholtem Kochen bleibt die Flüssigkeit vollständig klar und farblos.

Dieser Ester unterscheidet sich daher ganz charakteristisch von dem Ausgangsester sowohl als auch von dem Triäthylester der symmetrischen phosphorigen Säure, dem von Railton[1], Zimmermann[2] und Jaehne[3] dargestellten Ester der Formel $P(O.C_2H_5)_3$.

Beide letztgenannten reduzieren schon beim gelinden Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Quecksilberchlorid dasselbe in reichlicher Menge zu Kalomel.

Die Phosphorbestimmungen des neuen Esters (mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr) ergaben verschiedene Resultate, je nach der Höhe der Temperatur und der Menge des angewandten Broms, niemals aber die quantitative Ausbeute.

Dadurch wurde ich veranlasst, die Bestimmungen durch Glühen der Substanz mit Kalk im Sauerstoffstrome auszuführen; in der That erhielt ich so ein quantitatives Resultat.

Danach schien es, dass sich der Ester der Äthylphosphinsäure gebildet hatte, von welcher schon durch A. W. Hofmann[4] festgestellt war, dass der Phosphor

---

[1]) Annalen der Chemie 92, 348.
[2]) „ „ „ 175, 10.
[3]) „ „ „ 256, 272.
[4]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 5, 1, 104.

nach den gewöhnlichen Methoden nicht vollständig abzuspalten sei.

Analyse:

I. 0,2824 g Substanz lieferten 0,1902 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend: 18,80 % P, ber.: 18,67 % P.

II. 0,2410 g Ester ergaben 0,3814 $CO_2$,
entsprechend: 43,15 % C, ber.: 43,37 % C,
und 0,2034 $H_2O$,
entsprechend: 9,37 % H, ber.: 9,03 % H.

Obgleich Zimmermann[1] eingehende Untersuchungen über den Triäthylester der phosphorigen Säure ausgeführt hat und seine Erfahrungen ganz andere gewesen sind, als diejenigen, welche ich mit dem von mir erhaltenen Ester gemacht habe, habe ich es doch nicht unterlassen, den ersteren nochmals selbst darzustellen, um ihn mit meinem Ester vergleichen zu können.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Jaehne[2], welche nur ein etwas verändertes Verfahren derjenigen von Zimmermann ist.

Ich begnüge mich daher damit, auf die betreffende Vorschrift hinzuweisen.

Wie schon erwähnt, reduziert dieser Ester der Formel $P(O.C_2H_5)_3$ Quecksilberchlorid in hohem Masse; der Phosphor ist durch Brom und Wasser quantitativ abzuspalten.

---

[1]) Annalen der Chemie 175, 10.
[2]) „ „ „ 256, 272.

Durch dieses verschiedene Verhalten, wozu noch das höhere spec. Gewicht, sowie der niedrige Siedepunkt kommen, ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich der Triäthylester der phosphorigen Säure nicht gebildet hatte.

Es fehlte also nur noch, ihn mit einem Äthylphosphinsäurediäthylester, welcher seiner Darstellung nach dieser Ester sein musste, zu vergleichen und die Identität beider Ester festzustellen.

War ich also im ersteren Falle indirekt von einem Salze der phosphorigen Säure ausgegangen, um einen Ester zu erhalten, dessen Eigenschaften mit dem isomeren Triäthylester nicht mehr übereinstimmten, so musste ich bei der direkten Darstellung entweder von der Äthylphosphinsäure selbst oder von einem Derivate derselben ausgehen.

Hierzu schien mir am geeignetsten das schon von Michaelis[1] dargestellte Äthylphosphoroxychlorid zu sein.

Schon Michaelis[1] hatte durch Oxydation des Äthylphosphorchlorürs die Äthylphosphinsäure selbst, sowie ihr Ammonium und das Silbersalz erhalten.

Ester derselben sind jedoch noch nicht bekannt.

## Darstellung des Diäthylesters der Äthylphosphinsäure.

Nach der Vorschrift von Michaelis[1] erhielt ich durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl mit Phosphor-

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 13, 2, 2174—75.

trichlorid im zugeschmolzenen Glasrohr auf 230° das Äthylphosphorchlorür.

Dasselbe wurde durch eine Kältemischung, bestehend aus Eis und Kochsalz, sehr gut gekühlt, und über dasselbe ein langsamer Strom trocknen Chlors geleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich das hierdurch gebildete Tetrachlorid als weisse Masse aus.

Dasselbe wurde vermittelst eines Glasstabes, welcher sich, um ein Öffnen des Gefässes zu vermeiden, im Stöpsel befand, häufig umgerührt und so die grösseren Klumpen zerdrückt.

Auf diese Weise wurde es ermöglicht, dass der grösste Teil des Chlorphosphins in Tetrachlorid übergeführt wurde.

Es ist schwer zu vermeiden, dass ein Teil sich der Einwirkung des Esters entzieht, indem es von dem festen Tetrachlorid eingehüllt wird und so für die Reaktion verloren geht; ebenso kann man es trotz guter Kühlung kaum vermeiden, dass sich ein Teil des Chlorürs unter Bildung gechlorter Äthane zersetzt.

Das überschüssige Chlor wurde langsam durch einen Strom trocknen $CO_2$ entfernt.

Auf dieses Tetrachlorid liess ich sodann einen langsamen Strom trocknen $SO_2$ einwirken und erhielt so neben entstandenen Thionylchlorid das Äthylphosphoroxychlorid.

Dasselbe wurde durch fraktionierte Destillation von dem $SOCl_2$ getrennt und die bei 175—178° übergehenden Anteile nach nochmaliger Fraktion zur Darstellung des Esters verwendet, indem ich dieselben auf Natrium-

alkoholat, welches sich unter absoluten Äther befand, einwirken liess, gemäss der Gleichung:

$$C_2H_5 - P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown (Cl)_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5ONa$$

$$= 2\,NaCl + C_2H_5 - P \begin{matrix} = O \\ \diagdown (O.C_2H_5)_2. \end{matrix}$$

Das hierzu notwendige Natriumalkoholat stellte ich durch Auflösen von metallischem Natrium in frisch bereitetem absoluten Alkohol dar. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert und das zurückbleibende Natriumalkoholat durch mehrstündiges Erhitzen im Ölbade auf 180° von seinen zwei Molekülen Krystallalkohol befreit.

Um dasselbe in vollständig weissem Zustande zu erhalten, wurden sämtliche Operationen im Wasserstoffstrome ausgeführt.

Das Natriumalkoholat wurde sodann mit absolut wasser- und alkoholfreiem Äther übergossen und durch einen Vorstoss mit einem Rückflusskühler verbunden. Derselbe war am anderen Ende zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen.

Durch einen Scheidetrichter wurde sodann zu dem Natriumalkoholat allmählich die mit Äther verdünnte, berechnete Menge Äthylphosphoroxychlorid hinzugefügt, und der Kolben fortwährend geschwenkt.

Die Reaktion steigerte sich derart, dass der Äther stark zu sieden beginnt.

Nachdem alles Äthylphosphoroxychlorid hinzugefügt war, wurde zur Vollendung der Umsetzung das Ganze

noch 5 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten wurde die Esterlösung mit dem Kochsalzschlamm in hohe, gut verschliessbare Gefässe gegossen und zum Absetzen einige Stunden bei Seite gestellt, um sodann filtriert zu werden.

Hierauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand zur Vorsicht zuerst bei 20 mm Druck im $CO_2$-Strom fraktioniert.

Die bis 85—90° übergehenden Anteile wurden für sich aufgefangen, ebenso die höher siedenden. Letztere wurden unter gewöhnlichem Druck nochmals fraktioniert und die bei 198—201° übergehenden Anteile analysiert und auf ihre Eigenschaften untersucht.

Letztere stimmten mit denen des indirekt erhaltenen Esters überein, indem der Phosphor durch Brom und Wasser nicht vollständig abzuspalten war, sondern nur 8 %.

Quecksilberchlorid wurde selbst nach längerem Kochen nicht reduziert.

Vollständig rein ist der Ester nach dieser Darstellungsmethode schwer zu erhalten, indem sich stets etwas Phosphorsäureester mitbildet, wodurch sowohl die Analyse als auch das spec. Gewicht und der Siedepunkt etwas beeinflusst werden. Spec. Gewicht 1,035 bei 22°.

Analyse:

I. 0,2226 g Substanz gaben 0,3492 $CO_2$,
entsprechend: 42,78 % C, ber.: 43,37 % C,
und 0,1822 $H_2O$,
entsprechend: 9,07 % H, ber.: 9,03 % H.

II. 0,2938 g Ester lieferten 0,191 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend: 18,15 % P, ber.: 18,67 % P.

Die niedrig siedenden Anteile reduzieren stark Quecksilberchlorid und stellen wahrscheinlich einen Ester der äthylphosphinigen Säure dar, dessen Bildung dadurch zu erklären ist, dass, wie ich schon erwähnte, sich ein Teil des Äthylphosphorchlorürs der Einwirkung des Chlors entzieht.

Diese Untersuchungen haben also gezeigt, dass der von mir indirekt erhaltene Ester mit dem direkt aus Äthylphosphoroxychlorid dargestellten Ester identisch ist, und dass daher, wie ich in der Einleitung dargelegt habe, dem Ausgangsester, also dem Diäthylester der phosphorigen Säure die Formel

$$H-PO(O.C_2H_5)_2$$

zuerteilt werden muss.

Die phosphorige Säure selbst, von welcher ich ausging, kann deshalb nur die Konstitution

$$H-PO(OH)_2$$

besitzen.

# Über einige Phosphorderivate

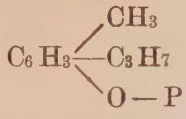
des

# Thymols und Karvakrols.

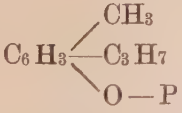
Referent: Professor Dr. Michaelis.

# Einleitung.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Thymol erhielt Discalzo[1] das Thymol-o-Oxychlorphosphin




Durch Erwärmen desselben mit Wasser stellte er die Säure dar




welche er jedoch nicht in krystallisiertem Zustande, sondern nur in Form eines dicken Syrups erhielt.

Heymann und Koenigs[2] stellten die entsprechenden Derivate des Karvakrols dar, jedoch weder das Oxychlorphosphin, noch die Säure in reinem Zustande. Ersteres erhielten sie nur in ätherischer Lösung, aus

[1]) Gaz. chim. It. 15, 279.

[2]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 19, 3305.

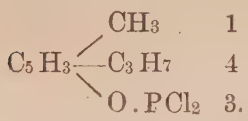
welcher sie letztere in Form ihres Kalisalzes durch Schütteln mit wässeriger Natriumkarbonatlösung darstellten.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Michaelis habe ich versucht, die von Discalzo flüssig erhaltene Säure in Krystallen zu erhalten, als auch das Oxychlorphosphin des Karvakrols und die Säure desselben rein darzustellen.

Ausserdem stellte ich die den Oxychlorphosphinen entsprechenden Chlorphosphine dar, welche durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Phenole entstehen, und untersuchte die Phenylhydrazide der Thymol- und Karvakrol-o-Phosphinsäure.

# Experimenteller Teil.

## Thymol-o-Chlorphosphin.




60 g Thymol wurden mit 200 g Phosphortrichlorid am Rückflusskühler, welcher oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, 30 Stunden im Ölbade auf 100° erhitzt.

Es entwickelten sich zuerst grosse Mengen Chlorwasserstoff, welche nach und nach geringer wurden, bis nach angeführter Zeit ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in der Nähe des Chlorcalciumrohres kaum noch Nebel von Chlorammonium erzeugte.

Die Reaktion war also vollendet.

Es war eine gelbliche Flüssigkeit entstanden, welche zur Vertreibung des überschüssigen $PCl_3$ im Fraktionskolben auf 100° erhitzt wurde, um sodann im luftverdünnten Raum fraktioniert zu werden.

Die ersten Anteile enthielten noch $PCl_3$; diejenigen aber, welche bei 20 mm Druck den Siedepunkt 140—145° zeigten, bestanden aus reinem Thymol-o-Chlorphosphin.

Analyse:

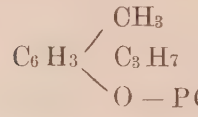
I. 0,2866 g Substanz ergaben 0,5012 $CO_2$,
entsprechend: 47,69 % C, ber.: 47,80 % C,
und 0,1392 $H_2O$,
entsprechend: 5,37 % H, ber.: 5,17 % H.

II. 0,3818 g Substanz lieferten 0,4312 AgCl,
entsprechend: 27,92 % Cl, ber.: 28,28 % Cl.

III. 0,3108 g Substanz gaben 0,1406 $Mg_2P_2O_7$,
ber.: 12,35 % P, gefunden: 12,61 % P.

Das Thymol-o-Chlorphosphin stellt eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche mit Alkohol oder Äther in jedem Verhältnis klar mischbar ist, mit Wasser sich dagegen unter Abscheidung von Thymol und unter Entwickelung von Chlorwasserstoff leicht zersetzt.

**Karvakrol-o-Chlorphosphin.**




Die Darstellung des Karvakrol-o-Chlorphosphins ist derjenigen des entsprechenden Thymolderivates vollständig analog.

Farblose Flüssigkeit von denselben Eigenschaften des Thymol-o-Chlorphosphins.

Siedepunkt bei 25 mm Druck 145—150°.

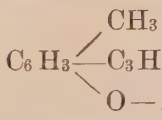
Analyse:

I. 0,3994 g Substanz ergaben 0,696 $CO_2$,
entsprechend: 47,52 % C, ber.: 47,80 % C,
und 0,1956 $H_2O$,
entsprechend: 5,48 % H, ber.: 5,17 % H.

II. 0,2966 g Substanz lieferten 0,1322 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend: 12,44 % P, ber.: 12,35 % P.

III. 0,2926 g Substanz gaben 0,3322 AgCl,
entsprechend: 28,05 % Cl, ber.: 28,28 % Cl.

**Karvakrol-o-Oxychlorphosphin.**




Phosphoroxychlorid mischt sich mit Karvakrol, ohne dass eine Einwirkung in der Kälte stattfindet.

Die Mischung zeigt bei auffallendem Lichte eine schwarze, bei durchfallendem eine grüne Farbe.

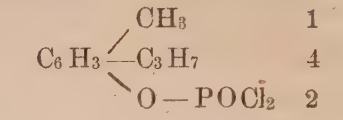
Um eine Reaktion hervorzubringen, wurde die Mischung 40 Stunden im Ölbade auf 150° am Rückflusskühler, welcher oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, erhitzt.

Die anfangs lebhafte Chlorwasserstoffentwickelung hatte nach angeführter Zeit fast aufgehört.

Die Flüssigkeit war während dieser Zeit vollständig braun geworden.

Dieselbe wurde zur Vertreibung des überschüssigen Phosphoroxychlorides zuerst im Fraktionskolben auf 150° erhitzt und sodann bei 20 mm Druck mit Kapillare im Luftstrome fraktioniert.

Die bei 160—170° übergehenden Anteile stellten das reine Karvakrol-o-Oxychlorphosphin




dar.

Dasselbe bildet eine dickliche, schwachgelbe Flüssigkeit, welche sich mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Säure unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt.

Analyse:

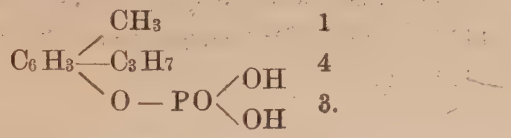
I. 0,2432 g Substanz ergaben 0,3988 $CO_2$,
entsprechend: 44,69 % C, ber.: 44,94 % C,
und 0,1082 $H_2O$,
entsprechend: 4,94 % H, ber.: 4,86 % H.

II. 0,3036 g Substanz lieferten 0,3282 AgCl,
entsprechend: 26,74 % Cl, ber.: 26,59 % Cl.

III. 0,3106 g Substanz ergaben 0,1302 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend: 11,70 % P, ber.: 11,68 % P.

## Säure des Thymol-o-Oxychlorphosphins.

**Thymol-o-Phosphinsäure.**




Zur Darstellung der Thymol-o-Phosphinsäure, welche Discalzo[1] nur in flüssiger Form erhalten hatte, wurde das Oxychlorphosphin durch eine Kältemischung gut gekühlt und zu demselben etwas mehr als die berechnete Menge Wasser nach und nach unter Umschütteln hinzugefügt.

Sodann wurde das Ganze einige Stunden sich selbst überlassen.

Unter Entwickelung von Chlorwasserstoff hatte sich die Säure gebildet und war in Lösung geblieben.

Dieselbe wurde im evakuierten Exsikkator lange Zeit neben Natronkalk aufbewahrt und zur Entfernung der Salzsäure häufig mit wenig Wasser aufgenommen und umgerührt.

Eine Ausscheidung von Krystallen tritt erst ein, sobald die Salzsäure fast vollständig entfernt ist.

Dieselben wurden auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet.

Die flüssige Säure war violett-blau; dieselbe wurde je mehr sie sich dem festen Zustande näherte, immer farbloser und war in krystallisierter Form fast weiss.

Die reine Säure löst sich in wenig Wasser trübe,

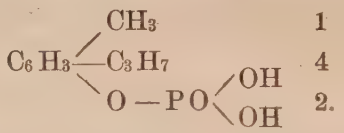
[1]) Gaz. chim. It. 15, 279.

mit viel Wasser resultiert dagegen eine klare, farblose Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt lag bei 107—108°.

Die Phosphorbestimmung ergab von 0,3036 g 0,147 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,52 % P, ber. 13,47 % P.

## Säure des Karvakrol-o-Oxychlorphosphins.

**Karvakrol-o-Phosphinsäure.**




Heymann und Koenigs[1] stellten das Kaliumsalz dieser Säure dar, indem sie eine ätherische Lösung des Oxychlorphosphins mit einer wässerigen Lösung von Kaliumkarbonat schüttelten und die vom Äther getrennte alkalische Flüssigkeit zur Krystallisation einengten.

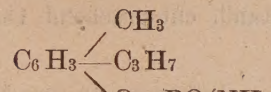
Die Darstellung der reinen Säure geschah in derselben Weise, wie bei dem entsprechenden Thymolderivate.

Die Säure stellt weisse, walratähnliche Krystalle dar vom Schmelzpunkt 89—90°, welche sich in Wasser leicht auflösen.

Die Phosphorbestimmung ergab von 0,2186 g 0,1032 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,17 % P, ber. 13,47 % P.

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 19, 3305.

**Phenylhydrazid der Thymol-o-Phosphinsäure.**



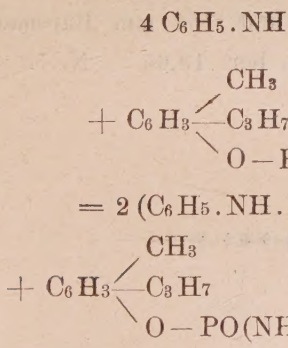

Zu einer gut gekühlten Lösung von 4 Molekülen Phenylhydrazin in wasserfreiem Äther wurde allmählich eine ätherische Lösung von 1 Molekül des Oxychlorphosphins unter Umschütteln hinzugefügt.

Der entstandene krystallinische Niederschlag, bestehend aus dem Phenylhydrazid und salzsaurem Phenylhydrazin, wurde auf einer Filterplatte gesammelt, durch Waschen mit Äther von dem noch anhaftenden Phenylhydrazin befreit und sodann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Hierauf wurde dasselbe im Exsikkator getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert es in schönen weissen Nadeln, welche bei 166—168° schmelzen.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

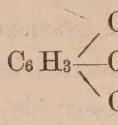



Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1346 g Substanz ergaben: 16 ccm N bei 17° und 757 mm Barometerstand, entsprechend 13,74 % N, ber. 13,65 % N.

II. 0,2752 g Substanz lieferten: 33 ccm N bei 18° und 755 mm Barometerstand, entsprechend 13,75 % N, ber. 13,65 % N.

## Phenylhydrazid der Karvakrol-o-Phosphinsäure.




Die Darstellungsmethode gleicht vollkommen der vorigen.

Es krystallisiert aus absolutem Alkohol in fein verfilzten, weissen Nadeln, welche bei 192—193° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab von 0,2462 g 29,25 ccm N bei 20° und 764 mm Barometerstand, entsprechend 13,66 % N, ber. 13,65 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir während meines Studiums bewiesene Wohlwollen und für das grosse Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegengebracht hat.